

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 2917

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

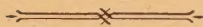
présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Gérard PINARD-LEGRY

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES



SUJET DE LA THÈSE :

Contribution à l'étude d'aciers spéciaux
martensitiques à haute résistance mécanique :
structure, corrosion, protection.



Soutenue le 18/2 1969 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAUDRON	Président
M. A. MICHEL	} Examineurs
M. J. TALBOT	
M. J. MONTUELLE	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552220_0022

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

Gérard PINARD-LEGRY

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES

—X—
SUJET DE LA THÈSE :

**Contribution à l'étude d'aciers spéciaux
martensitiques à haute résistance mécanique :
structure, corrosion, protection.**

—X—



Soutenue le

1969 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAUDRON	Président
M. A. MICHEL	} Examineurs
M. J. TALBOT	
M. J. MONTUELLE	

ARTICLE PRINCIPAL

présenté au public

LA THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

par

Grand PIVARD LÉOY

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES

SUJET DE LA THESE

Contribution à l'étude d'oscillations
mécaniques à haute résistance mécanique
structure, corrélation, protection.



1971, Leiden, de l'Université de Leiden

Leiden

M. G. L. W. J. VAN DER WERF

M. A. M. J. VAN DER WERF

M. J. VAN DER WERF

M. J. VAN DER WERF

Fragilisation par l'hydrogène et protection contre la corrosion d'aciers spéciaux martensitiques à hautes caractéristiques mécaniques

par G. PINARD-LEGRY et J. MONTUELLE**

I. - INTRODUCTION

On peut appeler acier à hautes caractéristiques mécaniques tout alliage ferreux qui dans un état structural bien déterminé possède une charge de rupture supérieure à 100 hbars ; généralement une telle performance ne pourra être réalisée que dans le cas de structures de type martensitique. En jouant sur la composition chimique de la martensite et sur ses traitements thermiques, on essaiera d'associer le plus grand nombre possible de qualités métallurgiques permettant l'application la plus large de l'alliage en question. Parmi les qualités recherchées il faut citer d'une part celles qui faciliteront la mise en œuvre du métal (ductilité, soudabilité, simplicité du traitement thermique) et d'autre part celles qui caractérisent la pièce terminée (résistance mécanique maximale pour une masse minimale de métal, résistance à la corrosion). L'acier maraging est sans doute, à l'heure actuelle, l'alliage qui satisfait à la fois le plus grand nombre de ces conditions ; son développement industriel remonte à 1960, environ, et il est utilisé dans de nombreux domaines, en particulier dans l'industrie aérospatiale. Cependant il subsiste à son sujet de nombreux problèmes, en particulier en ce qui concerne les mécanismes exacts du durcissement [1]. Ces problèmes ne sont pas spécifi-

ques des aciers maraging : on les trouve en effet dans de nombreux alliages ferreux en particulier dans les aciers inoxydables du type 18-8 de haute pureté qui sont par ailleurs étudiés au Laboratoire de Vitry [2], et dans les aciers inoxydables martensitiques ou semi-austénitiques à durcissement structural (17/4 PH, 17/7 PH, PH 15/7 Mo, AM 350 etc...).

Un autre caractère commun de ces aciers, particulièrement important à considérer dans la pratique, est leur très grande sensibilité à la fragilité sous tension même en présence de milieux peu agressifs [3]. Ici encore la nature de ces mécanismes est mal connue ; il convient en effet de distinguer dans le phénomène de fissuration la part qui revient à la fragilisation par l'hydrogène et celle qui est due à un processus électrochimique [4].

Pour remédier pratiquement à ces types de corrosion il est possible d'envisager deux méthodes complémentaires : d'une part, agir sur la structure du matériau de façon à le rendre moins sensible à la corrosion, d'autre part, appliquer une protection par diffusion superficielle d'un élément métallique dans la matrice [5].

II. - INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES ACIERS A HAUTE LIMITE ÉLASTIQUE SUR LA RÉSISTANCE A LA CORROSION :

I. - Corrosion généralisée :

Rappelons que ces alliages possèdent à la température ordinaire une structure martensitique de

* Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique (C.N.R.S.),
94-Vitry-sur-Seine.

maille cubique centrée ; ils acquièrent leurs propriétés mécaniques optimales à la suite d'un traitement thermique consistant en un recuit en phase austénitique suivi d'un refroidissement et d'un revenu à température moyenne (450—500°C) ; dans cet état durci, tous les alliages considérés ci-dessus

présentent une structure essentiellement hétérogène composée de martensite perfectionnée dans laquelle, suivant les conditions du revenu, on pourra rencontrer de l'austénite de réversion et des composés intermétalliques plus ou moins dispersés (figure 1) (dans le cas de l'acier maraging il s'agit



Fig. 1. — Micrographie électronique en transmission d'un acier maraging commercial (recuit 1 h. à 820°C et revenu 1 h. à 650°C) ; on distingue des plaquettes d'austénite de réversion et des précipités au sein de la matrice martensitique restaurée (G = 85 000).

essentiellement de : sigma FeMo, Fe₂Mo, Ni₃Ti) ; il en résulte, à l'état revenu, une plus grande sensibilité à la corrosion généralisée, même dans le cas des alliages dont la teneur en chrome dépasse 13 %, comme le montre nettement le *tableau I*, relatif à l'acier inoxydable martensitique 18/8 de haute pureté.

TABLEAU I

Influence du revenu à 450°C d'un acier 18/8 très pur sur la corrosion généralisée dans H₂SO₄ N à 35°C.

Dureté du revenu à 450°C en heures	Dureté Vickers	Perte de poids en g/dm ² /jour
0	270	2,4
63	360	9

L'association de cette aptitude à la corrosion généralisée et de la sensibilité très grande de ces aciers à l'effet de l'hydrogène entraîne des risques accrus de fragilisation allant jusqu'à rupture si une contrainte mécanique est appliquée simultanément.

2. - Fragilisation par l'hydrogène :

Nous avons plus particulièrement étudié ce phénomène sur deux aciers maraging dont le *tableau II* indique les compositions.

TABLEAU II

	Ni	Co	Mo	Ti	Mn	C
Acier C (coulée industrielle)	17,7	8,9	4,95	0,81	0,05	0,029
Acier Z (coulée de laboratoire)	18,85	9,15	5,62	0,66	traces	0,0015

a) TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES :

On peut envisager d'étudier de deux façons différentes les effets fragilisants de l'hydrogène introduit dans l'acier par voie électrolytique : soit par détermination du temps s'écoulant avant la rupture (durée de vie d'un échantillon placé sous contrainte en présence d'hydrogène), soit par mesure des propriétés mécaniques résiduelles et en particulier de la charge de rupture R après un chargement en hydrogène dans des conditions bien déterminées ; il est alors commode, pour apprécier le degré de fragilisation, d'introduire le rapport $\frac{R}{R_0}$ (indice de fragilisation), R₀ étant la charge de rupture à l'état non fragilisé.

Après une étude systématique des paramètres du chargement en hydrogène nous avons retenu les conditions suivantes : chargement cathodique à 25°C sous une densité de courant de 40 mA/cm² (le générateur de courant continu étant un potentiostat électronique utilisé en montage galvanostatique), dans une solution d'acide sulfurique à 5 % saturée en anhydride arsénieux [6] ; les essais sont effectués sur des plaquettes d'acier de 40 × 10 × 0,5 mm ; l'état de surface microgéométrique

étant celui obtenu après un décapage dans l'acide nitrique 6N.

— Fragilisation sous contrainte :

La figure 2 montre le schéma de principe du dispositif utilisé : il s'agit d'un appareil de flexion

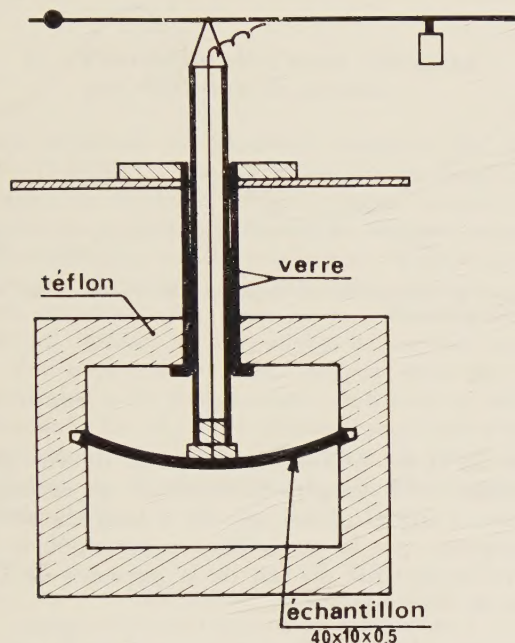


Fig. 2. — Dispositif de mise sous contrainte utilisé pour les tests de fragilisation par l'hydrogène.

sous charge constante dans lequel le point d'application de la contrainte permet l'établissement d'un contact électrique étanche grâce auquel l'éprouvette pourra être polarisée cathodiquement ; l'anode est constituée par un fil de platine ; la durée de vie de l'échantillon est mesurée par un compteur horaire. Dans ce dispositif la contrainte sur la fibre externe est calculée à partir de la formule [7] :

$$\sigma = \frac{\pi^2 \cdot e \cdot d \cdot E}{2 L^2}$$

σ — est la contrainte maximale sur la fibre externe.

e — l'épaisseur de l'échantillon.

d — la flèche.

L — la longueur comprise entre les appuis.

E — le module d'Young de l'acier considéré.

La flèche d est mesurée à l'aide d'un comparateur.

— Fragilisation en l'absence de contrainte :

Immédiatement après le chargement cathodique,

l'éprouvette est rompue sur une machine de traction (vitesse de traction : 2 mm/min).

b) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX :

Il est connu dans la pratique que les risques de fragilisation par l'hydrogène des aciers à haute résistance sont d'autant plus importants que les caractéristiques mécaniques sont plus élevées ; d'autre part, le diagramme de la figure 3 montre

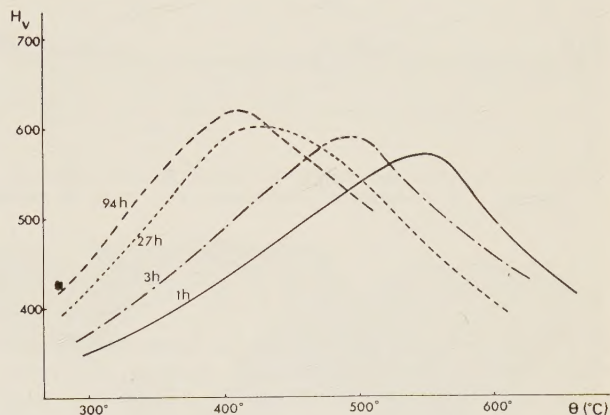


Fig. 3. — Courbes isochrones représentant la dureté de l'acier maraging commercial en fonction de la température de revenu à partir de l'état recuit 1 heure à 820°C.

qu'il est possible d'obtenir un même niveau de dureté par des traitements thermiques différents conduisant donc à des structures différentes ; ainsi, sur l'acier maraging commercial recuit 1 heure à 820°C, une dureté de 500 Vickers peut, par exemple, être obtenue dans les différentes conditions suivantes de revenu :

— 1 heure à 460° ou à 600°C.

— 3 heures à 410° ou à 570°C.

Une étude comparée de la fragilisation de ces différentes structures présente un intérêt du point de vue pratique puisqu'elle permettra le choix du traitement thermique qui, pour un niveau de dureté déterminé, conduira à une sensibilité minimale de l'acier à l'hydrogène. Les diagrammes de la figure 4 représentent pour les deux aciers étudiés la variation du rapport $\frac{R}{R_0}$ en fonction de la

température de revenu, pour des traitements thermiques isochrones de 1 heure ; on constate que la fragilisation la plus intense est sensiblement obtenue lorsque la charge de rupture maximale est atteinte ; par contre, pour une température de 670°C environ, la fragilité de ces aciers est minimale. Cette amélioration du comportement vis-à-vis

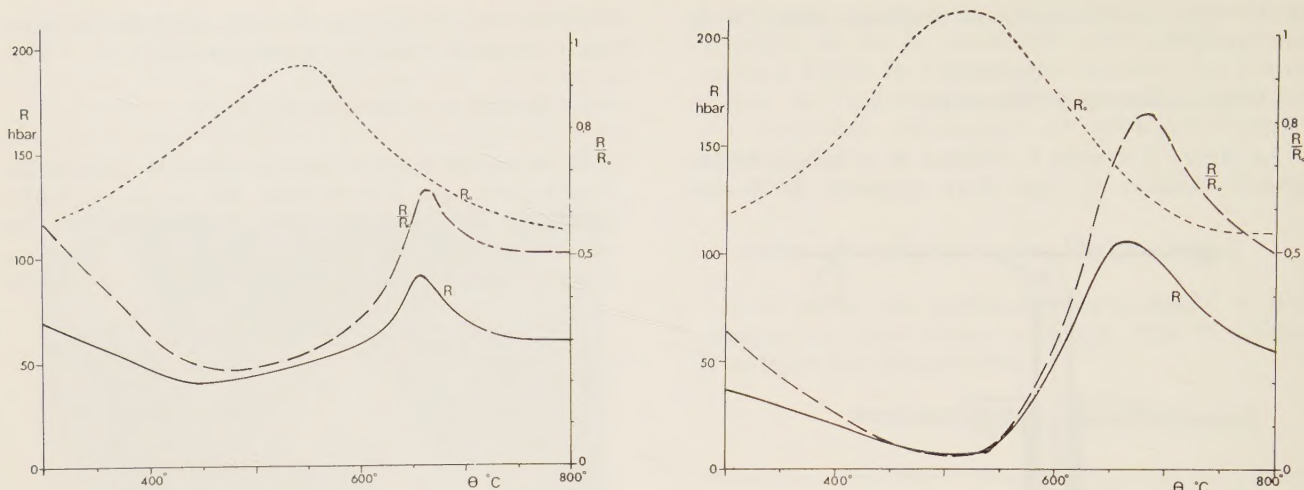


Fig. 4. — Variation des charges de rupture R et Ro ainsi que de leur rapport en fonction de la température de revenu (durée du revenu : 1 h. ; chargement cathodique : 2 h. sous 40 mA/cm²). a) Acier C ; b) Acier Z.

de l'hydrogène s'explique par la formation d'austénite stable de réversion, la quantité de cette phase étant précisément maximale à cette température pour une heure de revenu. Au-delà de cette température, l'austénite de réversion est de moins en moins stable, c'est-à-dire qu'une fraction de plus en plus importante de cette phase se retransforme en martensite au cours du refroidissement ce qui entraîne un nouvel accroissement de la fragilisation.

Ces documents illustrent par ailleurs que pour une dureté choisie, par exemple 450 Vickers pour

l'acier Z, il est préférable du point de vue de la résistance à l'hydrogène d'effectuer un revenu de 1 heure à 640°C plutôt que de 1 heure à 400°C ; remarquons que le survieillessement améliore également la ductilité du fait de la présence de l'austénite de réversion.

Notons enfin que l'on retrouve, dans le cas des aciers inoxydables martensitiques comme les aciers 18-8 très purs, une évolution tout à fait comparable de la sensibilité à l'hydrogène en fonction des conditions de revenu.

III. - PROTECTION DES ACIERS MARTENSITQUES A HAUTE LIMITE ÉLASTIQUE CONTRE LA CORROSION :

Bien que les aciers maraging aient dans les atmosphères marines ou industrielles une vitesse de corrosion plus faible que celle des aciers peu alliés de caractéristiques mécaniques voisines (du type AISI 4340 par exemple), il est indispensable de leur appliquer une protection quel que soit l'environnement envisagé ; en général, cette protection consiste en un dépôt électrolytique de nickel ou de cadmium [8], en fait ces revêtements sont plus destinés à créer une barrière empêchant la pénétration de l'hydrogène qu'à résister aux atmosphères corrosives.

En ce qui nous concerne, nous avons pensé qu'un moyen convenable de protection de ces aciers consisterait à créer superficiellement une couche protectrice présentant en tout cas les caractères suivants :

- avoir une tenue à la corrosion généralisée et une aptitude à la passivation comparables à celles que confère une composition chimique voisine de celle d'un acier inoxydable classique ;

— être de structure cubique à faces centrées : on connaît en effet la bonne résistance à la fragilisation de la structure austénitique et sa faible perméabilité à l'hydrogène [9].

Nous étudierons d'abord le cas de l'acier maraging puis celui de l'acier 18-8 de haute pureté et enfin le cas très voisin de l'acier 17/4 PH.

1. - Protection de l'acier maraging par diffusion de chrome :

Pour satisfaire la première condition du paragraphe ci-dessus, c'est-à-dire une bonne tenue à la corrosion, la méthode la plus simple semble consister en un apport superficiel de chrome, puisque l'acier maraging en est totalement dépourvu ; un traitement thermique de diffusion ultérieur permettra d'obtenir une zone intermédiaire dans laquelle les teneurs en fer, nickel et chrome seront dans des proportions telles que sa structure soit austénitique à la température ambiante et même en-dessous*. Le dépôt de chrome peut être réalisé suivant deux techniques différentes : le dépôt électrolytique ou la chromisation en phase gazeuse pratiques [10].

a. — CHROMAGE ÉLECTROLYTIQUE SUIVI D'UN TRAITEMENT DE DIFFUSION :

Nos éprouvettes ($40 \times 10 \times 0,5$ mm), brutes de laminage, sont d'abord décapées soit dans l'acide nitrique 7 N, soit dans un bain fluo-nitrique, soit encore par attaque anodique dans une solution diluée d'acide sulfurique [11] ; le décapage est suivi d'un rinçage sous ondes ultra-sonores. Le dépôt de chrome est réalisé dans un bain de chromage ayant la composition suivante :

- 250 g/l CrO_3
- 2,5 g/l H_2SO_4

La température du bain est maintenue à 25°C , la densité de courant est de 15 A/dm^2 et les anodes sont en plomb.

Le dépôt obtenu est gris mat et son épaisseur est d'environ 35μ après une heure d'électrolyse. Le traitement de diffusion du chrome est effectué sous un vide de 10^{-5} torr à 1100°C (donc en phase austénitique) ; cette température élevée a été choisie d'une part de façon à favoriser la diffusion en volume par rapport à la diffusion intergranulaire et

d'autre part, à obtenir une zone de diffusion d'épaisseur suffisante.

Sur des échantillons ainsi traités, on observe micrographiquement, une succession de couches différentes (figure 5) :

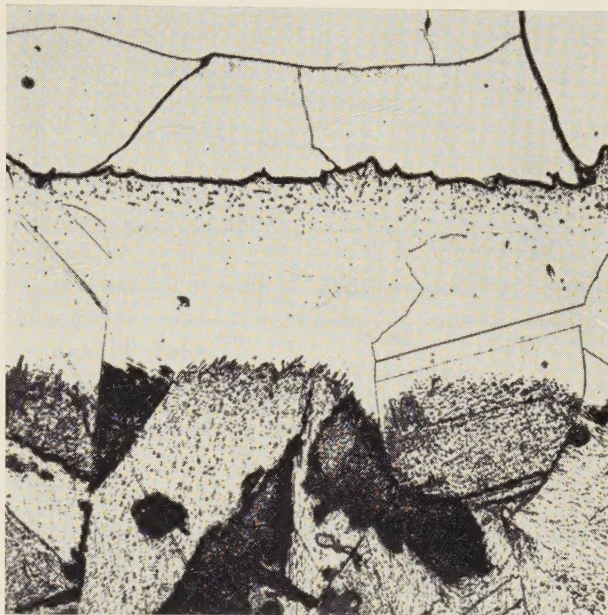


Fig. 5. — Coupe en biais d'un acier maraging chromé après un traitement de diffusion sous vide (24 h. à 1100°C) attaque au réactif de Vilella ; épaisseur de l'austénite : 25 μ .

- succédant à la structure martensitique de l'acier maraging de base, une zone austénitique formée par diffusion du chrome dans la matrice Fe/Ni/Co/Mo ;
- une zone externe fissurée de structure ferritique contenant de la phase sigma quadratique ($a = 4,568 \text{ \AA}$, $c = 8,802 \text{ \AA}$).

La microsonde électronique de Castaing permet de préciser la répartition des éléments principaux après la diffusion. La figure 6 indique la répartition du fer, du chrome, du nickel, et du cobalt sur une coupe micrographique préparée après un traitement thermique de 24 heures à 1100°C . Les compositions limites en Cr, Ni, Co de la phase austénitique sont approximativement les suivantes :

- 5 % de Cr, 16 % de Ni, 7 % de Co pour l'interface austénite-martensite ;
- 25 % de Cr, 10 % de Ni, 5 % de Co pour l'interface austénite-ferrite riche en Cr.

* Un tel traitement a déjà été utilisé dans le but d'améliorer les propriétés de résistance à l'usure superficielle de divers alliages [12].

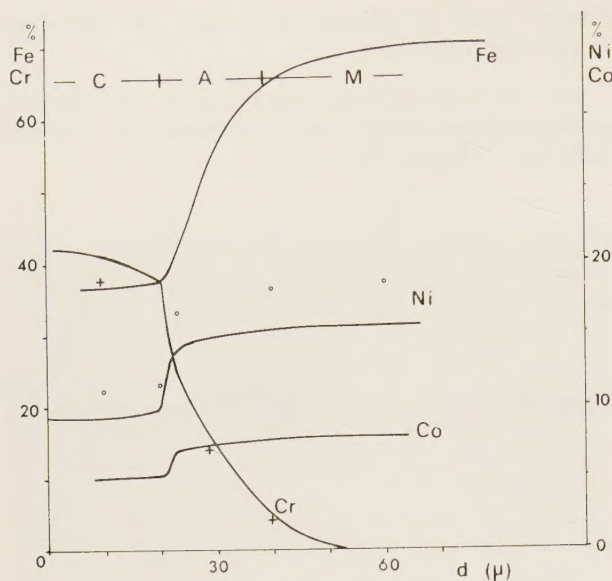


Fig. 6. — Analyse à la microsonde électronique de l'interface de diffusion maraging-chrome; les points figurent les valeurs des concentrations en tenant compte des phénomènes d'absorption et de fluorescence.

En outre, il faut signaler que cette austénite possède une teneur en Mo de 4 % environ. L'épaisseur de la couche austénitique dépend évidemment des conditions de durée et de température du traitement thermique de diffusion (tableau III).

TABEAU III

Influence de la température et de la durée du recuit sur l'épaisseur de la couche austénitique obtenue par diffusion de Cr dans l'acier maraging (épaisseur en microns)

Durée \ Températures	1000°C	1100°C	1200°C
24 heures	5	25	60
48 heures	—	35	—

b. — CHROMISATION EN PHASE GAZEUSE [10] :

Dans ce procédé, l'apport du Cr et sa diffusion sont simultanés. Les éprouvettes ont été traitées à 1030°C, pendant 5 heures ; le gain de poids sur

les éprouvettes était dans ces conditions de 20 mg/cm².

On obtient encore la même succession des structures que précédemment mais sous des épaisseurs assez différentes ; en particulier, pour une quantité de chrome identique déposée sur l'alliage, la chromisation conduit à une couche externe riche en Cr plus épaisse que le chromage électrolytique suivi d'une diffusion ; par contre, la couche austénitique est plus mince (5 à 10 μ) que précédemment du fait de la courte durée du traitement thermique. Bien entendu, il reste possible de faire croître ultérieurement cette zone austénitique, par exemple par un traitement thermique de diffusion analogue à celui qui est utilisé pour les éprouvettes chromées électrolytiquement.

2. - Protection des aciers inoxydables :

Dans ces alliages, qu'il s'agisse de l'acier 17/4 PH ou de l'acier 18/8 de pureté élevée, la teneur en chrome est suffisante pour assurer la passivité. L'austénitisation pourra être obtenue par diffusion d'un élément gammagène tel que le nickel, qui empêchera superficiellement la transformation martensitique au cours du refroidissement de l'alliage.

Le nickel est déposé électrolytiquement sur les éprouvettes préalablement décapées dans le mélange fluo-nitrique ; le bain de nickelage, choisi de façon à éviter tout risque de pollution du dépôt par des ions étrangers, a la composition suivante : [13].

55 g/l de NiSO₄, 7 H₂O

10 g/l de NH₄Cl

La température du bain est de 33°C, et les anodes sont constituées par des tôles de Ni. La couche déposée a une épaisseur de 30 à 35 μ lorsque le dépôt est réalisé dans les conditions suivantes : 5 mn sous 1 A/dm², puis 55 mn sous 2,5 A/dm². Les éprouvettes sont enfin soumises à un traitement standard de diffusion de 24 heures à 1100°C sous vide. La zone externe riche en Ni peut éventuellement être éliminée par une attaque nitrique (NO₃H 6N) à l'ébullition jusqu'à obtention, en surface, d'une austénite passive dans ce milieu d'attaque ; cette austénite contient environ 13 % de Cr.

IV. - ÉTUDE DE LA FRAGILISATION DES ACIERS PROTÉGÉS

1. - Résultats concernant l'acier maraging :

Nos essais ont été réalisés sur trois types d'éprouvettes :

- éprouvettes non protégées, testées à l'état décapé (figure 7),

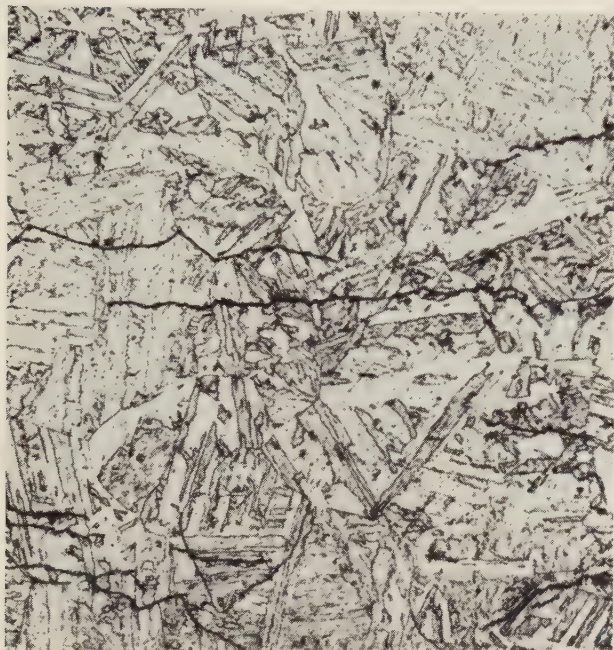


Fig. 7. — Aspect de la fissuration d'un échantillon d'acier maraging non protégé fragilisé sous contrainte ; $G = 190$.

- éprouvettes protégées soit par un dépôt de chrome électrolytique puis un traitement de diffusion, soit par chromisation en phase gazeuse,
- éprouvettes protégées par la seule couche d'austénite, la couche externe ferritique riche en chrome ayant été éliminée par attaque chimique dans l'acide chlorhydrique normal à l'ébullition.

Dans les trois cas considérés ci-dessus, l'acier a été durci avant les tests de corrosion par un revenu de 3 heures à 480°C sous vide, ce qui conduit à des charges de rupture de 180 à 200 hbars. Le tableau IV indique les durées de vie des éprouvettes soumises au test de fragilisation par flexion sous charge constante. D'autre part, la figure 8 représente l'évolution de l'indice de fragilisation

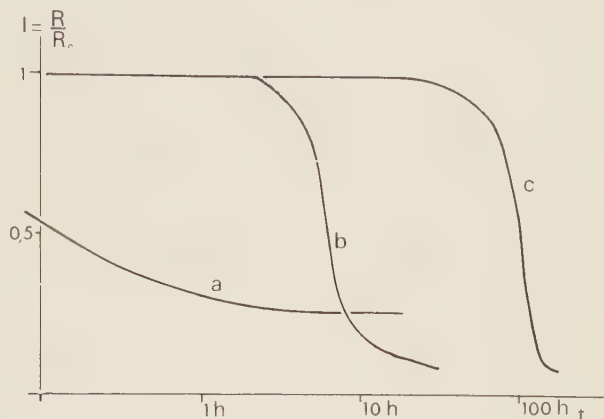


Fig. 8. — Influence du temps de chargement (densité de courant = 4 A/dm^2) sur l'indice de fragilisation $\frac{R}{R_0}$ de l'acier maraging durci.

- a) acier non protégé,
- b) acier protégé par une couche d'austénite de 15μ ,
- c) acier protégé par une couche d'austénite de 30μ .

R
 R_0 en fonction du temps de chargement dans le cas de l'acier non protégé et dans celui de l'acier protégé par une couche d'austénite de 15 ou 30μ ; le rôle important de l'épaisseur de la couche d'austénite sur son pouvoir protecteur vis-à-vis de l'hydrogène apparaît ainsi nettement.

TABLEAU IV

« MARAGING » $R = 200$ hbars
FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE

durci non protégé
Contrainte : 50 hbars, densité de courant : 40 mA/cm^2 ,
 $\Theta = 25^{\circ}\text{C}$

nature de l'échantillon	durée de vie
durci non protégé	15 mn
durci après chromage et diffusion ou après chromisation ONERA-GALMICHE	$> 150 \text{ h.}$
id. mais après décapage de la couche externe ferritique riche en chrome épaisseur de la couche d'austénite :	
15 microns	8 h.
40 microns	$> 100 \text{ h.}$

En définitive, ce tableau met en évidence l'excellente protection contre la fragilisation obtenue par l'ensemble ferrite riche en chrome et austénite. Nos expériences permettent de dégager la part qui revient spécifiquement à la phase austénitique dans cette protection : bien que très protectrice, compte tenu de la sévérité des tests utilisés, cette phase n'assure pas une protection absolue du métal sous-jacent, du moins pour les épaisseurs considérées ici ; on est donc amené à conclure que l'austénite présente une certaine perméabilité à l'hydrogène comme ceci a déjà été signalé par d'autres auteurs [9].

2. - Résultats concernant les aciers inoxydables

Ici encore, les essais de fragilisation ont été effectués sur trois types d'éprouvettes :

- éprouvettes non protégées,
- éprouvettes protégées par un dépôt électrolytique de nickel suivi d'un traitement de diffusion,

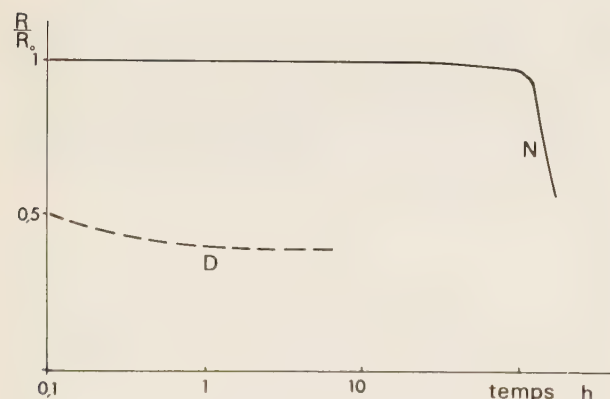


Fig. 9. — Influence du temps de chargement sur l'indice de fragilisation $\frac{R}{R_0}$ de l'acier 18-8 très pur :
D : non protégé,
N : protégé par un revêtement de nickel de 30μ ayant diffusé 24 h. à 1100°C .

- éprouvettes protégées comme ci-dessus, mais décappées dans l'acide nitrique jusqu'à obtention d'une teneur superficielle en chrome voisine de 13 %.

La figure 9 indique le comportement de l'acier 18/8 de haute pureté, protégé ou non avant un revenu de durcissement de 48 h. à 450°C (la charge de rupture atteint dans ce cas 120 hbars à l'état non fragilisé).

En ce qui concerne l'acier 17-4 PH, on observe un comportement tout à fait analogue, et le tableau V donne les durées de vie d'éprouvettes soumises à des essais de fragilisation sous charge constante.

TABLEAU V

« 17 - 4 PH » R = 140 hbars FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE Contrainte : 60 hbars, densité de courant 40 mA/cm^2 , $\Theta = 25^\circ\text{C}$	
Traitement	durée de vie
Durci non protégé	20 mn
Durci après nickelage et diffusion	> 150 H
Durci après décapage jusqu'à la composition superficielle : $\approx 20\% \text{ Ni}$ $13\% \text{ Cr}$	60 H

Ici encore apparaît l'influence favorable de la structure austénitique sur la résistance à la fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables à limite élastique élevée.

V. - PROPRIÉTÉS DE LA COUCHE AUSTÉNITIQUE OBTENUE PAR DIFFUSION DE CHROME DANS L'ACIER MARAGING :

1. - Procédé d'isolement :

Nous avons vu précédemment de quelle façon il était possible d'éliminer la couche externe ferriti-

que sur les éprouvettes protégées par un traitement de diffusion du chrome ; de la même façon il est possible d'éliminer l'acier sous-jacent par une attaque chimique dans l'acide nitrique dilué,

milieu dans lequel la plus grande partie de l'austénite est passive ; on obtient ainsi des feuilles minces d'austénite dont l'épaisseur varie de quelques microns à quelques dizaines de microns selon le traitement de diffusion pratiqué. La microgra-



Fig. 10. — Aspect micrographique de la couche d'austénite en contact avec la martensite ($G = 270$) ; on observe un aspect différent des joints suivant leur nature.

phie, *figure 10* représente l'aspect de la face la moins riche en chrome, c'est-à-dire la plus voisine de l'acier maraging de base ; les joints sont révélés de deux façons suivant leur nature :

- les joints de macles se présentent sous forme de traits fins,
- tous les autres joints présentent un liseré noir dû à l'existence d'un relief à leur aplomb. Cette différence d'aspect des joints traduit la différence de comportement vis-à-vis de la dif-

fusion d'un joint de macle et d'un joint banal ; le long de ces derniers, en effet, la diffusion est plus rapide, et l'attaque nitrique laissant une surface sur laquelle la teneur en chrome est constante, les révélera par un effet de relief.

2. - Résistance à la corrosion de cette austénite :

Comme nous l'avons déjà fait observer, cette austénite est riche en molybdène ; c'est à cette teneur relativement élevée en molybdène qu'il faut attribuer son très bon comportement dans l'acide chlorhydrique (perte de poids dans HCl 10 % à 25°C : 60 mg/m²/j) ainsi que sa remarquable aptitude à la passivation [14] ; en effet la *figure 11*

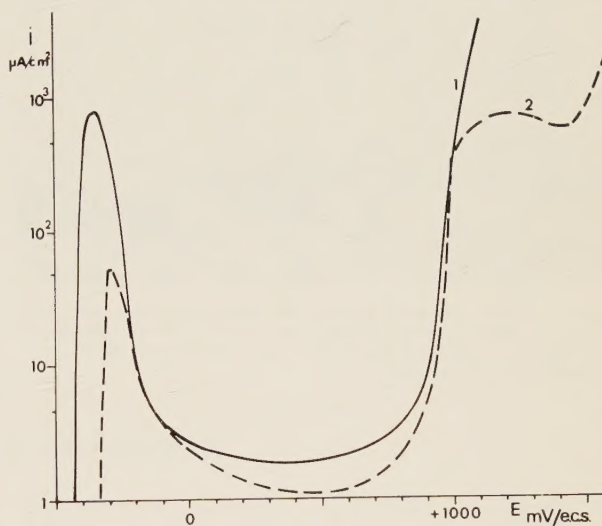


Fig. 11. — Courbes potentiocinétiques (1 volt/heure) dans l'acide sulfurique 2N désaéré à 25°C, obtenues sur l'austénite de protection de l'acier maraging (2) et sur l'acier inoxydable A.I.S.I. 304 (1).

montre le tracé des courbes potentiocinétiques de cette austénite et d'un acier inoxydable ordinaire (AISI 304) dans l'acide sulfurique.

VI. - CONCLUSION

Nous avons montré qu'il était possible par sur-
vieillessement des aciers maraging et des aciers
inoxydables martensitiques d'obtenir une structure
plus résistante à la fragilisation par l'hydrogène ;
cependant un tel procédé n'est pas applicable lors-
que les caractéristiques mécaniques maximales
sont recherchées ; dans ce cas, on peut recourir à
la protection de l'acier par diffusion d'un élément
(chrome ou nickel) qui, en modifiant la compo-

sition chimique superficielle de l'alliage permettra
de stabiliser dans la zone de diffusion une struc-
ture austénitique à caractère inoxydable. Il est im-
portant de souligner que cette protection une fois
appliquée laisse toute latitude pour réaliser les
traitements thermiques ultérieurs en particulier
celui qui produit le durcissement de ce genre
d'alliages.

Les températures élevées utilisées pour la diffu-

sion entraînent un grossissement du grain ; nous avons vérifié que dans le cas de l'acier maraging, les propriétés mécaniques conventionnelles (R, E, et A %) n'en étaient cependant pas sensiblement modifiées, ce qui confirme les résultats d'autres



Fig. 12. — Acier maraging austénitisé superficiellement par diffusion de chrome, laminé de 30 % et recuit 1 heure à 820°C ; on comparera la grosseur des grains avec celle de la figure 5. (coupe en biais G = 300).

auteurs [15]. La recristallisation vers 800°C, après laminage de la tôle protégée permet d'ailleurs d'obtenir une structure à grains fins aussi bien dans la matrice martensitique que dans la zone austénitique (fig. 12).

L'absence de toute solution de continuité entre la structure martensitique et le revêtement austénitique ainsi que la grande ductilité de ce dernier contribueront à assurer un recouvrement parfait de l'acier à protéger même en présence de déformations importantes : en effet, un allongement provoquant la rupture de la martensite durcie sous-jacente ne produirait qu'un écrouissage faible de l'austénite. Enfin, par sa composition et son homogénéité, l'austénite améliore de façon importante la résistance à la corrosion généralisée de l'alliage.

Nous tenons à remercier Monsieur J. Hochmann, Directeur du Département des recherches de la C.A.F.L. à Unieux, qui a aimablement mis à notre disposition l'acier de nuance 17-4 PH. Nous remercions Monsieur Ph. Galmiche, Maître de recherches à l'O.N.E.R.A. qui a bien voulu se charger de la chromisation des échantillons d'acier maraging. Enfin nous exprimons notre amicale reconnaissance à Monsieur le Professeur M. Fayard et à Monsieur J. F. Le Bot, à qui nous devons les examens à la microsonde de Castaing effectués à l'E.N.S.C.P.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] DECKER F. et FLOREEN S., ANSELL G. S. — Precipitation from Iron Base Alloys Met. Soc. Conf. A.I.M.E., 1963.
- BANERJEE B. R. et BARTON C. J. — Symposium (fév. 1967), Climax Molybdenum company.
- [2] CUNHA BELO M., MONTUELLE J. et CHAUDRON G. — *C. R. Acad. Sci.*, Paris 1965, 261, p. 5085.
- MONTUELLE J. — Colloque International du C.N.R.S. sur les propriétés du fer de haute pureté, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 1968, 65, p. 371.
- [3] SETTERLUND R. B. — *Mat. Prot.*, 1965, 4, p. 27.
- [4] MATTEOLI L. et SONGA T. — Stress-Corrosion Cracking in Aircraft Structural Materials-AGARD conf. Proceedings Series n° 18, 1967.
- [5] PINARD LEGRY G. et MONTUELLE J. — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1967, 265, p. 1410.
- [6] MATSUSHIMA I., DEEGAN D. et UHLIG H. H. — *Corrosion*, N.A.C.E. 1966, 22, p. 23.
- [7] GODARD H. P. et HARWOOD J. J. — *Corrosion* (N.A.C.E.), 1955, 11, p. 93 t.
- [8] PHELPS E. H., LOGINOW A. W. — *Corrosion* (N.A.C.E.), 1960, 16, p. 325 t.
- [9] SHIVELY J. H., HFEHEMANN R. F. et TROIANO A. R. — *Corrosion* (N.A.C.E.), 1966, 22, p. 253.
- [10] GALMICHE Ph. — *Rev. Mét.*, 1950, 47, p. 192.
- [11] FOWLER E. L. — *Rev. Nickel*, Paris, 1967, 2, p. 3.
- [12] MASSIN M. et VAUTRIN D. — *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 1966, 63, p. 329.
- [13] *Metals Handbook* : Vol. 2 — 8^e édition.
- [14] BERGE Ph. — Thèse Paris 1960.
- [15] BONISZEWSKI T. — *Brit. Welding J.*, 1965, 12, p. 557.

